

Derwent WPI Abstract of JP 7-48117

Porous silica sol with an average particle dia. of 0.3-100 nm and a refractive index of 1.2-1.4 is new. Also claimed is the prepn. of porous silica sol in which a silicon alkoxide is hydrolysed with ammonia and ammonia is removed.

USE/ADVANTAGE - The porous silica sol obtd. can be used as a filler of reflection reducing films. The porous silica sol obtd. has a low refractive index and from the porous silica sol obtd. reflection reducing films of good quality can be produced.

In an example, to 100 pts. wt. of tetraethoxysilane, 730.8 pts. wt. ethanol was added and stirred to which a mixt. of 29.2 pts. wt. of 30 wt.% aq. ammonia and 100 pts. wt. of ethanol was dropped at room temp. and stirred for 48 hrs. to produce porous silica sol. Ethanol and ammonia were removed with an evaporator to obtain porous silica sol with a solid content of 10 wt.%. The porous silica sol obtd. had an average particle dia. of 10 nm and a refractive index of 1.25.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48117

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C01B 33/14	7202-4G		
33/149	7202-4G		
G02B 1/11	7724-2K	G02B 1/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全4頁)			
(21) 出願番号	特願平5-196534	(71) 出願人	000183266 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
(22) 出願日	平成5年(1993)8月6日	(72) 発明者	高橋 賢次 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	上原 賢 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	柳澤 恒夫 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 多孔質シリカゾルとその製法

## (57) 【要約】

【目的】 光学材料、特にレンズやガラスにおいて優れた効果を持つ反射防止膜を形成するための、低屈折率フィラーである多孔質シリカゾルを生成する。

【構成】 平均粒子径が0.3～100nmの範囲にあり、かつ屈折率が1.2～1.4である多孔質シリカゾルを、シリコンのアルコキシドをアンモニアで加水分解した後、アンモニアを除去することによって生成する。

【効果】 反射防止膜形成用の低屈折率フィラーとして用いることができ、非常に優れた反射防止膜形成塗布液を作製することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が0.3～100nmの範囲にあり、かつ、屈折率が1.2～1.4であることを特徴とする多孔質シリカゾル。

【請求項2】 シリコンのアルコキシドをアンモニアで加水分解した後、アンモニアを除去することを特徴とする多孔質シリカゾルの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学材料における反射防止膜形成用の低屈折率フィラーとして用いられる多孔質シリカゾルとその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光は通信系や計測系などにおける媒体として利用されている。ところが、レンズなどの表面から光の反射による光パワーの損失が起こったり、反射光が誤信号として出力され、各種機器の誤作動の原因となっていた。また、前記反射光によって、ディスプレイ装置の表示面、前記ディスプレイ装置の表面カバー材料、TVブラウン管の表示面、タッチパネル、液晶表示装置の表示面、陰極線管の前面映像面などの映像関連機器、この他にも、絵画の前面ガラス、窓ガラス、ショーケースのガラス、時計や計器のカバーガラスへの映り込みが起こり、これが問題となっていた。

【0003】そこで、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法およびCVD法により、前記映像機器、各種ガラスの表面に、単層または多層からなる反射防止膜を形成させ、反射光を防止している。ところが、前記の方法はいずれもかなり高価な膜付け法であり、また装置の制約上、基材の大きさが限定され、さらに基材面に凸凹がある場合などには均一な膜付けができないなどの問題があった。特に、真空蒸着法では、反射防止膜の膜強度を長期使用に耐えうるだけ十分強くするには、基材を300℃以上にしなければならず、スパッタリング法では装置費が非常に高価であるといった問題がある。

【0004】そこで、前記問題の対策として、前記処理方法に代わって、塗布方法によって反射防止膜を形成できれば、基材の大きさの制限、処理温度の制限、膨張係数の問題は、バインダーを選定することによって対処できるので、非常に有望視されている。

【0005】ところで、光学材料、特にレンズやガラスなどにおいては、反射防止膜の屈折率が1.45以下でないと、反射防止効果が弱く、現在知られているものの中で、バインダー単体の屈折率が1.45以下のものは、ポリテトラフルオロエチレンのみである。ところが、この材料は付着性が悪く、材質が柔らかく、高温処理が必要であり、さらに非常に高価であることから反射防止膜形成用塗布液用のバインダーとしては不適とされている。

【0006】この他のバインダーでは、屈折率が1.45を越えてしまい、屈折率1.45以下の反射防止膜を得るためには、屈折率が1.45以下の低屈折率フィラーをバインダー中に分散させる必要がある。屈折率が1.45以下の低屈折率フィラーとしては、屈折率1.35の氷晶石があり、これを分散させればよいことが推察される。ところで、反射防止膜の屈折率が基材の屈折率の平方根に等しいとき、反射率が0%となることは公知である。ところが、一般的に用いられる基材である青板ガラスへの反射防止膜では、反射防止膜の屈折率が1.22のときに、反射率が0%になる。よって、バインダーに添加する低屈折率フィラーとしては、氷晶石よりも低屈折率材料が好ましいが、現在前記条件を満たす材料は存在しないとされている。

【0007】そこで、低屈折率化の手段として、低屈折率材料を多孔質化させることにより、このものが原材料よりも低屈折率を示すことを知見し、このものとして、多孔質化させたシリカ（多孔質シリカ）が使用できることを見出した。ところが、従来の多孔質シリカは、高分子、あるいは高沸点溶媒を添加し、シリカゲルを調整した後、高温で有機物を除去して多孔質化を計るため、粒子径が0.5μm以上となり、塗料化しても十分に透明な膜を得ることができないなどの問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの事情に鑑みてなされたものであって、光学材料における反射防止膜形成用の低屈折率フィラーとして用いられる、多孔質シリカゾルおよびその製法を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】かかる目的は、平均粒子径が0.3～100nmの範囲にあり、かつ、屈折率が1.2～1.4である多孔質シリカゾルを、低屈折率フィラーとして用いることで解決される。そして、この多孔質シリカゾルは、シリコンのアルコキシドをアンモニアで加水分解した後、アンモニアを除去することで生成できる。

## 【0010】

【作用】シリコンのアルコキシドを用い、これとアンモニア水とを混合し、シリコンのアルコキシドを加水分解することにより、高度に絡み合って枝別れしたポリマー状の多孔質シリカゾルを生成することができる。

## 【0011】

【実施例】次に、本発明の多孔質シリカゾルの製法について詳しく説明する。本発明で使用される、シリコンのアルコキシドとしては、アルキルアルコキシシランまたはカーボンファンクショナルポリオルガノシロキサンが用いられる。アルキルアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチル

トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシランなどがある。

【0012】また、カーボンファンクショナルポリオルガノシロキサンとしては、3、4-エポキシシクロヘキシルアルキルトリアルコキシシラン、メタクリロキシアリキルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシアルキルアルコキシシラン、アミノアルキルトリアルコキシシランなどがある。

【0013】有機溶媒としては、水可溶性のものであればよく、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類が用いられる。特に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、n-プロピルアルコールなどのアルコール類が好ましい。

【0014】まず、シリカの原料として用意された前記シリコンのアルコキシドを用い、前記有機溶媒と混合する。シリコンのアルコキシドは、単一種で用いてもよく、また二種以上の混合物としてもよい。ただし、前記シリコンのアルコキシドの固形分の濃度としては、0.5~15重量%が好ましい。これは、0.5重量%未満では経済性が悪く、コスト高になってしまい、また、15重量%以上では、シリコンのアルコキシドの加水分解速度が速すぎるため、粒子径が急激に大きくなり、生成された多孔質シリカゾルの安定性が悪いため、これが沈降し、前記多孔質シリカゾルをバインダー中に分散させたものを反射防止膜形成用塗布液として使用して得られる反射防止膜にレイリー散乱が起こり、透明性が低下するからである。

【0015】ついで、前記有機溶媒と混合されたシリコンのアルコキシドを攪拌しながら、アンモニア水を徐々に滴下する。よって、シリコンのアルコキシドがアンモニアによって加水分解され、酸性下での加水分解と異なり、高度に絡み合って枝別れたポリマー状の多孔質シリカゾルが生成される。また前記アンモニア濃度は、加水分解時の溶液のpHが9~11の範囲にあれば、任意に設定できる。

【0016】また、前記多孔質シリカゾルには、水可溶性の不純物としてアンモニアが混入しているので、これを除いておく必要がある。前記アンモニアは気化しやす

く、有機溶媒の沸点において還流するか、さらに、空気または窒素ガスを送り込むことで除去できる。ついで、生成された多孔質シリカゾルを有機溶媒で希釈することにより、用途に合わせた濃度の多孔質シリカゾルが生成される。また、前記多孔質シリカゾルを濃縮してもよい。

【0017】このような製法により、平均粒子径が0.3~100nmで、不純物のない多孔質シリカゾルが得られる。また前記多孔性シリカゾルは、粒子内に空隙が存在しているため低密度であり、通常のシリカの屈折率が1.46であるのに比べ、前記多孔質シリカゾルの屈折率は1.2~1.4と、屈折率が著しく低下する。

【0018】以上のように、本発明の多孔質シリカゾルは、シリコンのアルコキシドをアンモニアで加水分解し、ついでアンモニアを除去することによって、平均粒子径が0.3~100nmの範囲にあり、かつ、屈折率が1.2~1.4を示すものである。反射防止膜形成用の低屈折率フィラーとして用いることができ、さらにこれを使用した際に、優れた反射防止効果を持つ、反射防止膜を作製することができる。

【0019】(実施例1)以下、具体例を示し、本発明の効果を明らかにする。まず、テトラエトキシシラン100重量部に、エタノール730.8重量部を添加し、攪拌した。ついで、これに、30重量%のアンモニア水29.2重量部とエタノール100重量部の混合物を室温にて滴下し、48時間攪拌して、多孔質シリカゾルを生成した。

【0020】ついで、エバポレーターによって、エタノールおよびアンモニアを留去して、固形分10重量%の多孔質シリカゾルを得た。このようにして生成された多孔質シリカゾルの平均粒子径は約10nmであった。また、屈折率については以下のようにして決定した。

【0021】このようにして得られた多孔質シリカゾルとこの多孔質シリカゾルの分散可能なバインダー、例えばテトラメトキシシランの酸性条件下での加水分解物を用い、種々の多孔質シリカ/バインダーの量比を変化させて反射防止膜を作製した。そして、作製した反射防止膜の屈折率と多孔性シリカ濃度の関係を求め、その関係から多孔質シリカ100%の濃度に外挿して、多孔質シリカゾルの屈折率を決定した。その結果本実施例における多孔質シリカゾルの屈折率は1.25であった。

【0022】(実施例2)テトラメトキシシラン73.6重量部に、メタノール757.2重量部を添加し、攪拌しておき、これに30重量%のアンモニア水29.2重量部とメタノール100重量部の混合物を室温にて滴下して、36時間攪拌して、多孔質シリカゾルを生成した。ついで、8時間還流して、アンモニアを除去し、さらに、エバポレーターによって濃縮して、固形分10重量%の多孔質シリカゾルを得た。この時の平均粒子径は約15nmであった。屈折率は実施例1と同様にして決定

した。その結果、本実施例における多孔質シリカゾルの屈折率は 1. 2 8 であった。

【0023】（実施例 3）テトラエトキシシラン 5 0 重量部とメチルトリメトキシシラン 2 9. 3 重量部に、エタノール 7 5 1. 5 重量部を添加し、攪拌しておき、これに 3 0 重量%のアンモニア水 2 5. 6 重量部とエタノール 1 0 0 重量部の混合物を室温にて滴化して、4 8 時間攪拌して、多孔質シリカゾルを生成した。ついで、エバポレータによって、エタノールおよびアンモニアを留去し、さらに、エタノールを添加し、再度エタノールを留去して、固形分 1 0 重量%の多孔質シリカゾルを得た。この時の平均粒子径は約 1 0 n m であった。屈折率

は実施例 1 と同様にして決定した。その結果、本実施例における多孔質シリカゾルの屈折率は 1. 2 4 であった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多孔性シリカゾルはシリコンのアルコキシドをアンモニアで加水分解した後、アンモニアを除去することによって、平均粒子径が 0. 3 ~ 1 0 0 n m の範囲にあり、かつ、屈折率が 1. 2 ~ 1. 4 を示すものであるため、反射防止膜形成用塗布液用の低屈折率フィラーとして用いることができ、これを使用した際に、非常に優れた反射防止膜を作製することができるなどの効果が得られる。